

Docket No.: 60188-708

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
Masayuki ENDO, et al.	:	Confirmation Number:
	:	
Serial No.:	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: November 17, 2003	:	Examiner: Unknown
	:	
For: PATTERN FORMATION METHOD	:	

**CLAIM OF PRIORITY AND  
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

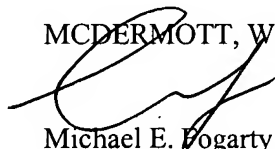
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

**Japanese Patent Application No. 2003-177889, filed June 23, 2003**

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY



Michael E. Fogarty  
Registration No. 36,139

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 MEF:tlb  
Facsimile: (202) 756-8087  
**Date: November 17, 2003**

U0188-708  
ENDO et al.  
November 17, 2003

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

*McDermott, Will & Emery*

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年   6 月 2 3 日  
Date of Application:

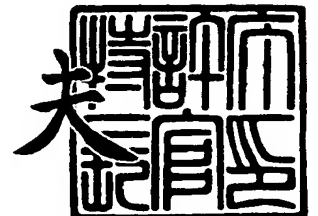
出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 1 7 7 8 8 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [J P 2 0 0 3 - 1 7 7 8 8 9]

出      願      人      松 下 電 器 産 業 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   8 月   4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 2 0 7 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 2926450056

【提出日】 平成15年 6月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/27

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 遠藤 政孝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 笹子 勝

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077931

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100094134

【弁理士】

【氏名又は名称】 小山 廣毅

【選任した代理人】

【識別番号】 100110939

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 宏

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100113262

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 祐二

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115059

【弁理士】

【氏名又は名称】 今江 克実

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100117710

【弁理士】

【氏名又は名称】 原田 智雄

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014409

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0217869

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学増幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、  
前記レジスト膜の上に、塩基性化合物を含む溶液を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】 化学増幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、  
前記レジスト膜の上に、塩基性ポリマーを含む溶液を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 3】 化学増幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、  
前記レジスト膜の上に、光により塩基を発生する化合物を含む溶液を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 4】 化学増幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、  
前記レジスト膜の上に、熱により塩基を発生する化合物を含む溶液を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 5】 前記塩基性化合物は、第一級脂肪族アミン類、第二級脂肪族アミン類、第三級脂肪族アミン類、芳香族アミン類、アミド誘導体、イミド誘導体、又はヒドロキシル基を有し且つ窒素を含む化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 6】 前記塩基性化合物は、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン又はイソブチルアミンよりなる第一級脂肪族アミン類であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】 前記塩基性化合物は、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン又はジシクロヘキシルアミンよりなる第二級脂肪族アミン類であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 8】 前記塩基性化合物は、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン又はベンジルジメチルアミンよりなる前記第三級脂肪族アミン類であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 9】 前記塩基性化合物は、ジフェニル（*p*-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、アニリン誘導体、ピロール誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピロリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体又はキノリン誘導体よりなる芳香族アミン類であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 10】 前記塩基性化合物は、アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン又はトリメチルアニリンよりなるアニリン誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 11】 前記塩基性化合物は、ピロール、2*H*-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール又は*N*-メチルピロールよりなるピロー

ル誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 12】 前記塩基性化合物は、オキサゾール又はイソオキサゾールよりなるオキサゾール誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 13】 前記塩基性化合物は、チアゾール又はイソチアゾールよりなるチアゾール誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 14】 前記塩基性化合物は、イミダゾール又は 4-メチルイミダゾールよりなるイミダゾール誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 15】 前記塩基性化合物は、ピロリン又は 2-メチル-1-ピロリンよりなるピロリン誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 16】 前記塩基性化合物は、ピロリジン、N-メチルピロリジン又は N-メチルピロリドンよりなるピロリジン誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 17】 前記塩基性化合物は、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、アミノピリジン又はジメチルアミノピリジンよりなるピリジン誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 18】 前記塩基性化合物は、キノリン又は 3-キノリンカルボニトリルよりなるキノリン誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 19】 前記塩基性化合物は、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド又はベンズアミドよりなるアミド誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 20】 前記塩基性化合物は、フタルイミド、サクシンイミド又はマ

レイミドよりなるイミド誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 2 1】 前記塩基性化合物は、2-ヒドロキシピリジン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール又はN-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミドよりなる、ヒドロキシル基を有し且つ窒素を含む化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 2 2】 前記塩基性ポリマーは、ポリ-N, N-ジメチルアミノメチルスチレン、ポリアニリン、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリオルニチン又はポリリジンであることを特徴とする請求項 2 に記載のパターン形成方法。

【請求項 2 3】 前記光により塩基を発生する化合物は、O-アシルオキシム類であることを特徴とする請求項 3 に記載のパターン形成方法。

【請求項 2 4】 前記光により塩基を発生する化合物は、O-アクリロイルアセトフェノンオキシム又はO-アクリロイルアセトナフトンオキシムよりなるO-アシルオキシム類であることを特徴とする請求項 3 に記載のパターン形成方法。

【請求項 2 5】 前記熱により塩基を発生する化合物は、アシルスルホニル類であることを特徴とする請求項 4 に記載のパターン形成方法。

【請求項 2 6】 前記熱により塩基を発生する化合物は、p-フェナシルスルホニルスチレンであることを特徴とする請求項 4 に記載のパターン形成方法。

【請求項 2 7】 前記溶液は、水又はパーフルオロポリエーテルであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。



【請求項 28】 前記露光光は、KrFエキシマレーザ光、ArFエキシマレーザ光又はF<sub>2</sub>レーザ光であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半導体装置の製造プロセス等において用いられるパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路の大集積化及び半導体素子のダウンサイジングに伴って、リソグラフィ技術の開発の加速が望まれている。現在のところ、露光光としては、水銀ランプ、KrFエキシマレーザ又はArFエキシマレーザ等を用いる光リソグラフィによりパターン形成が行われていると共に、より短波長であるF<sub>2</sub>レーザの使用も検討されているが、露光装置及びレジスト材料における課題が未だ多く残されているため、より短波長の露光光を用いる光リソグラフィの実用化の時期は未だ先になっている。

【0003】

このような状況から、最近、浸漬リソグラフィ (immersion lithography) (非特許文献1を参照) が提案されている。

【0004】

この浸漬リソグラフィによれば、露光装置内における投影レンズとウエハー上のレジスト膜との間の領域が屈折率が $n$ である液体で満たされるため、露光装置のNA (開口数) の値が $n \cdot NA$ となるので、レジスト膜の解像性が向上する。

【0005】

以下、浸漬リソグラフィを用いるパターン形成方法の第1の従来例について図7(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0006】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

## 【0007】

ポリ(スチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール)-( $\alpha$ -トリフルオロメチルターシャリーブチルアクリレート)) (但し、スチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール： $\alpha$ -トリフルオロメチルターシャリーブチルアクリレート=40mol%：60mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g

トリフェニルスルフォニウムトリフラート (酸発生剤) ..... 0.08 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

次に、図7(a)に示すように、基板1の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、 $0.35\mu\text{m}$ の厚さを持つレジスト膜2を形成する。

## 【0008】

次に、図7(b)に示すように、レジスト膜2の上に水3Aを供給しながら、NAが0.65であるArFエキシマレーザよりなる露光光4をマスク5を介してレジスト膜2に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜2の露光部2aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜2の未露光部2bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

## 【0009】

次に、図7(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜2に対して、ホットプレートにより $110^{\circ}\text{C}$ の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液 (アルカリ性現像液) により現像を行なうと、図8(d)に示すように、レジスト膜2の未露光部2aよりなり $0.09\mu\text{m}$ のライン幅を有するレジストパターン6Aが得られる。

## 【0010】

以下、浸漬リソグラフィを用いるパターン形成方法の第2の従来例について図8(a)～(d)を参照しながら説明する。

## 【0011】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

## 【0012】

ポリ(スチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール)-( $\alpha$ -トリフルオロメ

チルターシャリーブチルアクリレート)) (但し、スチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール： $\alpha$ -トリフルオロメチルターシャリーブチルアクリレート=40mol%：60mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g  
トリフェニルスルフォニウムトリフラート (酸発生剤) ..... 0.08 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g  
次に、図 8 (a) に示すように、基板 1 の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.20  $\mu$ m の厚さを持つレジスト膜 2 を形成する。

#### 【0013】

次に、図 8 (b) に示すように、レジスト膜 2 の上にパーフルオロポリエーテル 3 B を供給しながら、NA が 0.60 である F<sub>2</sub> レーザよりなる露光光 4 をマスク 5 を介してレジスト膜 2 に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜 2 の露光部 2 a においては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜 2 の未露光部 2 b においては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

#### 【0014】

次に、図 8 (c) に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜 2 に対して、ホットプレートにより 100℃ の温度下で 60 秒間加熱した後、2.38 wt % のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液 (アルカリ性現像液) により現像を行なうと、図 8 (d) に示すように、レジスト膜 2 の未露光部 2 a よりなるレジストパターン 6 B が得られる。

#### 【0015】

##### 【非特許文献 1】

M.Switkes and M.Rothschild, "Immersion lithography at 157 nm", J.Vac.Sci.Technol., B19, 2353 (2001)

#### 【0016】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところが、図 7 (d) 又は図 8 (d) に示すように、第 1 又は第 2 の従来例により得られるレジストパターン 6 A、6 B は不良形状であった。尚、第 1 及び第 2 の

従来例は、ポジ型の化学増幅型レジスト材料を用いたが、ネガ型の化学増幅型レジスト材料を用いる場合でも、レジストパターンの形状は不良になった。

#### 【0017】

このような不良形状のレジストパターンを用いて被処理膜に対してエッチングを行なうと、得られるパターンの形状も不良になってしまうので、半導体装置の製造プロセスにおける生産性及び歩留まりが低下してしまうという問題が発生する。

#### 【0018】

前記に鑑み、本発明は、浸漬リソグラフィにより得られるレジストパターンの形状を良好にすることを目的とする。

#### 【0019】

##### 【課題を解決するための手段】

本件発明者らは、浸漬リソグラフィにより得られるレジストパターンの形状が不良になる原因について検討を加えた結果、次のような現象に起因することを見出した。すなわち、レジスト膜の露光部に照射される露光光のうちレジスト膜の未露光部に入射する漏れ光によって未露光部においても酸発生剤から若干の酸が発生し、発生した酸がレジスト膜の未露光部における現像液に対する可溶性を若干ではあるが変化させてしまうので、レジスト膜の露光部と未露光部とのコントラストが低下し、これによって、レジストパターンの形状が不良になってしまうのである。

#### 【0020】

本発明は、前記の知見に基づいてなされたものであり、レジスト膜の上に塩基を発生する溶液を供給した状態でパターン露光を行なうことにより、レジスト膜の未露光部において漏れ光により発生した酸の影響を抑制するものであって、具体的には以下の方法によって実現される。

#### 【0021】

本発明に係る第1のパターン形成方法は、化学増幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜の上に、塩基性化合物を含む溶液を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工

程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

#### 【0022】

第1のパターン形成方法によると、露光光のうちレジスト膜の未露光部に入射する漏れ光によって未露光部においても酸発生剤から若干の酸が発生するが、レジスト膜の上に塩基性化合物を含む溶液を供給した状態でパターン露光を行なうため、未露光部で発生した酸は溶液に含まれる塩基性化合物によって中和されるので、未露光部の現像液に対する溶解性は不変である。一方、レジスト膜の露光部において酸発生剤から発生する酸の量が多いため、溶液に含まれる塩基性化合物が露光部で発生した酸を中和しても中和作用の影響は小さいので、露光部の現像液に対する溶解性は確実に変化する。このため、レジスト膜の露光部と未露光部とのコントラストが大きく向上するので、レジストパターンの形状は良好になる。

#### 【0023】

ところで、露光光のうちレジスト膜の未露光部に入射する漏れ光は、未露光部の表面部において酸発生剤から若干の酸を発生させるため、第1のパターン形成方法のように、レジスト膜の上に塩基性化合物を含む溶液を供給した状態でパターン露光を行なうと、レジスト膜に塩基性化合物を含ませておく場合に比べて、塩基性化合物は未露光部の表面部において酸発生剤から発生した酸を効率良く中和することができる。

#### 【0024】

第1のパターン形成方法において、溶液に添加される塩基性化合物としては、第一級脂肪族アミン類、第二級脂肪族アミン類、第三級脂肪族アミン類、芳香族アミン類、アミド誘導体、イミド誘導体、又はヒドロキシル基を有し且つ窒素を含む化合物等を用いることができる。

#### 【0025】

本発明に係る第2のパターン形成方法は、化学増幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜の上に、塩基性ポリマーを含む溶液を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう

工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

#### 【0026】

第2のパターン形成方法によると、露光光のうちレジスト膜の未露光部に入射する漏れ光によって未露光部においても酸発生剤から若干の酸が発生するが、レジスト膜の上に塩基性ポリマーを含む溶液を供給した状態でパターン露光を行なうため、未露光部で発生した酸は溶液に含まれる塩基性ポリマーによって中和されるので、未露光部の現像液に対する溶解性は不変である。一方、レジスト膜の露光部において酸発生剤から発生する酸の量が多いため、溶液に含まれる塩基性ポリマーが露光部で発生した酸を中和しても中和作用の影響は小さいので、露光部の現像液に対する溶解性は確実に変化する。このため、レジスト膜の露光部と未露光部とのコントラストが大きく向上するので、レジストパターンの形状は良好になる。

#### 【0027】

ところで、露光光のうちレジスト膜の未露光部に入射する漏れ光は、未露光部の表面部において酸発生剤から若干の酸を発生させるため、第2のパターン形成方法のように、レジスト膜の上に塩基性化合物を含む溶液を供給した状態でパターン露光を行なうと、レジスト膜に塩基性ポリマーを含ませておく場合に比べて、塩基性ポリマーは未露光部の表面部において酸発生剤から発生した酸を効率良く中和することができる。

#### 【0028】

第2のパターン形成方法において、溶液に添加される塩基性ポリマーとしては、ポリ-N,N-ジメチルアミノメチルスチレン、ポリアニリン、ポリエチレンジイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリオルニチン又はポリリジン等を用いることができる。

#### 【0029】

本発明に係る第3のパターン形成方法は、化学増幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜の上に、光により塩基を発生する化合物を含む溶液を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパター

ン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

#### 【0030】

第3のパターン形成方法によると、露光光のうちレジスト膜の未露光部に入射する漏れ光によって未露光部においても酸発生剤から若干の酸が発生するが、レジスト膜の上に光により塩基を発生する化合物を含む溶液を供給した状態でパターン露光を行なうため、未露光部で発生した酸は溶液に含まれる塩基を発生する化合物から発生した塩基によって中和されるので、未露光部の現像液に対する溶解性は不変である。一方、レジスト膜の露光部において酸発生剤から発生する酸の量は多いため、溶液に含まれる塩基を発生する化合物から発生した塩基が露光部で発生した酸を中和しても中和作用の影響は小さいので、露光部の現像液に対する溶解性は確実に変化する。このため、レジスト膜の露光部と未露光部とのコントラストが大きく向上するので、レジストパターンの形状は良好になる。

#### 【0031】

ところで、露光光のうちレジスト膜の未露光部に入射する漏れ光は、未露光部の表面部において酸発生剤から若干の酸を発生させるため、第3のパターン形成方法のように、レジスト膜の上に塩基を発生する化合物を含む溶液を供給した状態でパターン露光を行なうと、レジスト膜に光により塩基を発生する化合物を含ませておく場合に比べて、塩基を発生する化合物から発生した塩基は未露光部の表面部において酸発生剤から発生した酸を効率良く中和することができる。

#### 【0032】

第3のパターン形成方法において、溶液に添加される光により塩基を発生する化合物としては、O-アクリロイルアセトフェノンオキシム又はO-アクリロイルアセトナフトンオキシム等のO-アシルオキシム類を用いることができる。

#### 【0033】

本発明に係る第4のパターン形成方法は、化学増幅型レジストよりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜の上に、熱により塩基を発生する化合物を含む溶液を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行

なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

#### 【0034】

第4のパターン形成方法によると、露光光のうちレジスト膜の未露光部に入射する漏れ光によって未露光部においても酸発生剤から若干の酸が発生するが、レジスト膜の上に光により塩基を発生する化合物を含む溶液を供給した状態でパターン露光を行なうため、未露光部で発生した酸は溶液に含まれる塩基を発生する化合物から光のエネルギーによる熱で発生した塩基によって中和されるので、未露光部の現像液に対する溶解性は不変である。一方、レジスト膜の露光部において酸発生剤から発生する酸の量が多いため、溶液に含まれる塩基を発生する化合物から光のエネルギーによる熱で発生した塩基が露光部で発生した酸を中和しても中和作用の影響は小さいので、露光部の現像液に対する溶解性は確実に変化する。このため、レジスト膜の露光部と未露光部とのコントラストが大きく向上するので、レジストパターンの形状は良好になる。

#### 【0035】

ところで、露光光のうちレジスト膜の未露光部に入射する漏れ光は、未露光部の表面部において酸発生剤から若干の酸を発生させるため、第3のパターン形成方法のように、レジスト膜の上に塩基を発生する化合物を含む溶液を供給した状態でパターン露光を行なうと、レジスト膜に熱により塩基を発生する化合物を含ませておく場合に比べて、塩基を発生する化合物から光のエネルギーによる熱で発生した塩基は未露光部の表面部において酸発生剤から発生した酸を効率良く中和することができる。

#### 【0036】

第4のパターン形成方法において、溶液に添加される熱により塩基を発生する化合物としては、p-フェナシルスルホニルスチレン等のアシルスルホニル類を用いることができる。

#### 【0037】

第1～第4のパターン形成方法において、溶液としては、水又はパーフルオロポリエーテルを用いることができる。

#### 【0038】



また、第1～第4のパターン形成方法において、露光光としては、KrFエキシマレーザ光、ArFエキシマレーザ光又はF<sub>2</sub>レーザ光等を用いることができる。

#### 【0039】

#### 【発明の実施の形態】

#### （第1の実施形態）

以下、本発明の第1の実施形態に係るパターン形成方法について図1(a)～(d)を参照しながら説明する。

#### 【0040】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

#### 【0041】

ポリ(スチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール)-(α-トリフルオロメチルターシャリーブチルアクリレート)) (但し、スチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール：α-トリフルオロメチルターシャリーブチルアクリレート＝40mol%：60mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g

トリフェニルスルフォニウムトリフラート (酸発生剤) ..... 0.08 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

次に、図1(a)に示すように、基板101の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.35 μmの厚さを持つレジスト膜102を形成する。

#### 【0042】

次に、図1(b)に示すように、0.01 wt%のトリエタノールアミン (塩基性化合物)を含む水よりなる溶液103をレジスト膜102の上に供給した状態で、NAが0.65であるArFエキシマレーザよりなる露光光104を図示しないマスクを介してレジスト膜102に照射してパターン露光を行なう。尚、図1において、106は露光光104をレジスト膜102の上に集光する投影レンズである。このようにすると、レジスト膜102の露光部102aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜102の未露光部102bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

## 【0043】

次に、図1(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜102に対して、ホットプレートにより110℃の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図1(d)に示すように、レジスト膜102の未露光部102bよりなり0.09 $\mu$ mのライン幅を有し且つ良好な形状を持つレジストパターン105が得られる。

## 【0044】

第1の実施形態によると、露光光104のうちレジスト膜102の未露光部102bに入射する漏れ光によって未露光部102bにおいても酸発生剤から若干の酸が発生するが、レジスト膜102の上に塩基性化合物を含む溶液103を供給した状態でパターン露光を行なうため、未露光部102bで発生した酸は溶液103に含まれる塩基性化合物によって中和されるので、未露光部102bはアルカリ性現像液に難溶性のままである。一方、レジスト膜102の露光部102aにおいて酸発生剤から発生する酸の量は多いため、溶液103に含まれる塩基性化合物が露光部102aで発生した酸を中和しても中和作用の影響は小さいので、レジスト膜102の露光部102aはアルカリ性現像液に容易に溶解する。このため、レジスト膜102の露光部102aと未露光部102bとのコントラストが大きく向上するので、レジストパターン105の形状は良好になる。

## 【0045】

## （第2の実施形態）

以下、本発明の第2の実施形態に係るパターン形成方法について図2(a)～(d)を参照しながら説明する。

## 【0046】

まず、以下の組成を有するネガ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

## 【0047】

ポリ(スチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール)-( $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸)（但し、スチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール： $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸=40mol%：60mol%）（ベースポリマー）…2g

1,3,5-N-(ジメトキシメチル)メラミン (架橋剤) ..... 0.7 g  
トリフェニルスルフォニウムトリフラート (酸発生剤) ..... 0.08 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

次に、図 2 (a) に示すように、基板 201 の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、 $0.35\text{ }\mu\text{m}$  の厚さを持つレジスト膜 202 を形成する。

#### 【0048】

次に、図 2 (b) に示すように、 $0.02\text{ wt}\%$  のトリメチルアミン (塩基性化合物) を含む水よりなる溶液 203 をレジスト膜 202 の上に供給した状態で、NA が 0.65 である ArF エキシマレーザよりなる露光光 204 を図示しないマスクを介してレジスト膜 202 に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜 202 の露光部 202 a においては酸発生剤から酸が発生するので架橋剤の作用により、アルカリ性現像液に対して難溶性に変化する一方、レジスト膜 202 の未露光部 202 b においては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して可溶性のままである。

#### 【0049】

次に、図 2 (c) に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜 202 に対して、ホットプレートにより  $120^{\circ}\text{C}$  の温度下で 60 秒間加熱した後、 $2.38\text{ wt}\%$  のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液 (アルカリ性現像液) により現像を行なうと、図 2 (d) に示すように、レジスト膜 202 の露光部 202 a よりなり  $0.09\text{ }\mu\text{m}$  のライン幅を有し且つ良好な形状を持つレジストパターン 205 が得られる。

#### 【0050】

第 2 の実施形態によると、露光光 204 のうちレジスト膜 202 の未露光部 202 b に入射する漏れ光によって未露光部 202 b においても酸発生剤から若干の酸が発生するが、レジスト膜 202 の上に塩基性化合物を含む溶液 203 を供給した状態でパターン露光を行なうため、未露光部 202 b で発生した酸は溶液 203 に含まれる塩基性化合物によって中和されるので、未露光部 202 b はアルカリ性現像液に対して可溶性のままである。一方、レジスト膜 202 の露光部 202 a において酸発生剤から発生する酸の量が多いため、溶液 203 に含まれ

る塩基性化合物が露光部 202a で発生した酸を中和しても中和作用の影響は小さいので、レジスト膜 202 の露光部 202a は架橋剤的作用によりアルカリ性現像液に対して難溶性に変化する。このため、レジスト膜 202 の露光部 202a と未露光部 202b とのコントラストが大きく向上するので、レジストパターン 205 の形状は良好になる。

#### 【0051】

尚、第1又は第2の実施形態において、溶液 103、203 に添加される塩基性化合物としては、第一級脂肪族アミン類、第二級脂肪族アミン類、第三級脂肪族アミン類、芳香族アミン類、アミド誘導体、イミド誘導体、又はヒドロキシル基を有し且つ窒素を含む化合物等を用いることができる。また、塩基性化合物の添加量は、通常 0.01～0.02 wt % 程度であるが、添加量はこの程度よりも多くてもよいし少なくてもよい。

#### 【0052】

塩基性化合物となる第一級脂肪族アミン類の例としては、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン又はイソブチルアミンを挙げることができる。

#### 【0053】

また、塩基性化合物となる第二級脂肪族アミン類の例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン又はジシクロヘキシルアミン等が挙げられる。

#### 【0054】

また、塩基性化合物となる第三級脂肪族アミン類の例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン又はベンジルジメチルアミン等が挙げられ

る。

【0055】

また、塩基性化合物となる芳香族アミン類の例としては、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、アニリン誘導体、ピロール誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピロリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体又はキノリン誘導体等が挙げられる。

【0056】

また、塩基性化合物となるアニリン誘導体の例としては、アニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン又はトリメチルアニリン等が挙げられる。

【0057】

また、塩基性化合物となるピロール誘導体の例としては、ピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール又はN-メチルピロール等が挙げられる。

【0058】

また、塩基性化合物となるオキサゾール誘導体の例としては、オキサゾール又はイソオキサゾール等が挙げられる。

【0059】

また、塩基性化合物となるチアゾール誘導体の例としては、チアゾール又はイソチアゾール等が挙げられる。

【0060】

また、塩基性化合物となるイミダゾール誘導体の例としては、イミダゾール又は4-メチルイミダゾール等が挙げられる。

【0061】

また、塩基性化合物となるピロリン誘導体の例としては、ピロリン又は2-メチル-1-ピロリン等が挙げられる。

【0062】

また、塩基性化合物となるピロリジン誘導体の例としては、ピロリジン、N-メチルピロリジン又はN-メチルピロリドン等が挙げられる。

【0063】

また、塩基性化合物となるピリジン誘導体の例としては、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、アミノピリジン又はジメチルアミノピリジン等が挙げられる。

【0064】

また、塩基性化合物となるキノリン誘導体の例としては、キノリン又は3-キノリンカルボニトリル等が挙げられる。

【0065】

また、塩基性化合物となるアミド誘導体の例としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド又はベンズアミド等が挙げられる。

【0066】

また、塩基性化合物となるイミド誘導体の例としては、フタルイミド、サクシンイミド又はマレイミド等が挙げられる。

【0067】

また、塩基性化合物となるヒドロキシル基を有し且つ窒素を含む化合物の例としては、2-ヒドロキシピリジン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタ

ノール、1-アジリジンエタノール又はN-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド等が挙げられる。

#### 【0068】

(第3の実施形態)

以下、本発明の第3の実施形態に係るパターン形成方法について図3(a)～(d)を参照しながら説明する。

#### 【0069】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

#### 【0070】

ポリ(スチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール)-( $\alpha$ -トリフルオロメチルターシャリーブチルアクリレート))(但し、スチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール： $\alpha$ -トリフルオロメチルターシャリーブチルアクリレート=40mol%：60mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g

トリフェニルスルフォニウムトリフラート (酸発生剤) ..... 0.08 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

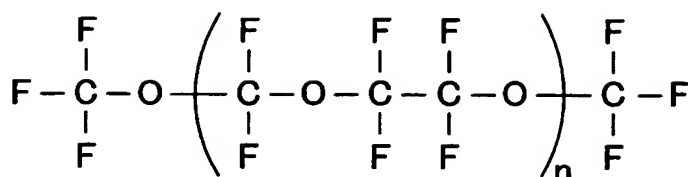
次に、図3(a)に示すように、基板301の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.20  $\mu$ mの厚さを持つレジスト膜302を形成する。

#### 【0071】

次に、図3(b)に示すように、0.02 wt %のポリビニルアミン (塩基性ポリマー) を含むパーフルオロポリエーテル ([化1]を参照) よりなる溶液303をレジスト膜302の上に供給した状態で、NAが0.60であるF<sub>2</sub> レーザよりなる露光光304を図示しないマスクを介してレジスト膜302に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜302の露光部302aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜302の未露光部302bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

#### 【0072】

## 【化 1】



次に、図 3 (c) に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜 302 に対して、ホットプレートにより 100℃の温度下で 60 秒間加熱した後、2.38 wt % のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図 3 (d) に示すように、レジスト膜 302 の未露光部 302 b よりなり 0.06 μm のライン幅を有し且つ良好な形状を持つレジストパターン 305 が得られる。

## 【0073】

第 3 の実施形態によると、露光光 304 のうちレジスト膜 302 の未露光部 302 b に入射する漏れ光によって未露光部 302 b においても酸発生剤から若干の酸が発生するが、レジスト膜 302 の上に塩基性ポリマーを含む溶液 303 を供給した状態でパターン露光を行なうため、未露光部 302 b で発生した酸は溶液 303 に含まれる塩基性ポリマーによって中和されるので、未露光部 302 b はアルカリ性現像液に難溶性のままである。一方、レジスト膜 302 の露光部 302 a において酸発生剤から発生する酸の量が多いため、溶液 303 に含まれる塩基性ポリマーが露光部 302 a で発生した酸を中和しても中和作用の影響は小さいので、レジスト膜 302 の露光部 302 a はアルカリ性現像液に容易に溶解する。このため、レジスト膜 302 の露光部 302 a と未露光部 302 b とのコントラストが大きく向上するので、レジストパターン 305 の形状は良好になる。

## 【0074】

（第 4 の実施形態）

以下、本発明の第 4 の実施形態に係るパターン形成方法について図 4 (a) ～ (d)



)を参照しながら説明する。

#### 【0075】

まず、以下の組成を有するネガ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

#### 【0076】

ポリ(スチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール)-( $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸))(但し、スチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール: $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸=40mol%:60mol%)(ベースポリマー).....

..... 2 g

1,3,5-N-(ジメトキシメチル)メラミン(架橋剤)..... 0.7 g

トリフェニルスルフォニウムトリフラート(酸発生剤)..... 0.08 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒)..... 20 g

次に、図4(a)に示すように、基板401の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.20  $\mu$ mの厚さを持つレジスト膜402を形成する。

#### 【0077】

次に、図4(b)に示すように、0.15 wt%のポリアニリン(塩基性ポリマー)をパーフルオロポリエーテルよりなる溶液403をレジスト膜402の上に供給した状態で、NAが0.60であるF<sub>2</sub>レーザよりなる露光光404を図示しないマスクを介してレジスト膜402に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜402の露光部402aにおいては酸発生剤から酸が発生するので架橋剤の作用により、アルカリ性現像液に対して難溶性に変化する一方、レジスト膜402の未露光部402bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して可溶性のままである。

#### 【0078】

次に、図4(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜402に対して、ホットプレートにより110℃の温度下で60秒間加熱した後、2.38 wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液(アルカリ性現像液)により現像を行なうと、図4(d)に示すように、レジスト膜402の露光部402aよりなり0.06  $\mu$ mのライン幅を有し且つ良好な形状を持つレジストパターン405が得られる。

**【0079】**

第4の実施形態によると、露光光404のうちレジスト膜402の未露光部402bに入射する漏れ光によって未露光部402bにおいても酸発生剤から若干の酸が発生するが、レジスト膜402の上に塩基性ポリマーを含む溶液403を供給した状態でパターン露光を行なうため、未露光部402bで発生した酸は溶液403に含まれる塩基性ポリマーによって中和されるので、未露光部402bはアルカリ性現像液に対して可溶性のままである。一方、レジスト膜402の露光部402aにおいて酸発生剤から発生する酸の量が多いため、溶液403に含まれる塩基性化合物が露光部402aで発生した酸を中和しても中和作用の影響は小さいので、レジスト膜402の露光部402aは架橋剤的作用によりアルカリ性現像液に対して難溶性に変化する。このため、レジスト膜402の露光部402aと未露光部402bとのコントラストが大きく向上するので、レジストパターン405の形状は良好になる。

**【0080】**

尚、第3又は第4の実施形態において、溶液303、403に添加される塩基性ポリマーとしては、ポリ-N, N-ジメチルアミノメチルスチレン、ポリアニリン、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリオルニチン又はポリリジン等を用いることができる。また、塩基性ポリマーの添加量は、通常0.01～0.02wt%程度であるが、添加量はこの程度よりも多くてもよいし少なくてもよい。

**【0081】**

(第5の実施形態)

以下、本発明の第5の実施形態に係るパターン形成方法について図5(a)～(d)を参照しながら説明する。

**【0082】**

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

**【0083】**

ポリ(スチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール)-(α-トリフルオロメチルターシャリーブチルアクリレート)) (但し、スチレンヘキサフルオロイソ

プロピルアルコール： $\alpha$ -トリフルオロメチルターシャリーブチルアクリレート  
=40mol%：60mol%）（ベースポリマー）…………… 2 g

トリフェニルスルフォニウムトリフラート（酸発生剤）…………… 0.08 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（溶媒）…………… 20 g

次に、図5(a)に示すように、基板501の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、 $0.35\mu\text{m}$ の厚さを持つレジスト膜502を形成する。

#### 【0084】

次に、図5(b)に示すように、 $0.15\text{wt}\%$ のO-アクリロイルアセトフェノンオキシム（光により塩基を発生する化合物）を含む水よりなる溶液503をレジスト膜502の上に供給した状態で、NAが0.65であるArFエキシマレーザよりなる露光光504を図示しないマスクを介してレジスト膜502に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜502の露光部502aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜502の未露光部502bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

#### 【0085】

次に、図5(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜502に対して、ホットプレートにより $110^\circ\text{C}$ の温度下で60秒間加熱した後、 $2.38\text{wt}\%$ のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図5(d)に示すように、レジスト膜502の未露光部502bよりなり $0.09\mu\text{m}$ のライン幅を有し且つ良好な形状を持つレジストパターン505が得られる。

#### 【0086】

第5の実施形態によると、露光光504のうちレジスト膜502の未露光部502bに入射する漏れ光によって未露光部502bにおいても酸発生剤から若干の酸が発生するが、レジスト膜502の上に光により塩基を発生する化合物を含む溶液503を供給した状態でパターン露光を行なうため、未露光部502bで発生した酸は溶液503に含まれる塩基を発生する化合物から発生した塩基によって中和されるので、未露光部502bはアルカリ性現像液に難溶性のままであ

る。一方、レジスト膜 502 の露光部 502 a において酸発生剤から発生する酸の量は多いため、溶液 503 に含まれる塩基を発生する化合物から発生した塩基が露光部 502 a で発生した酸を中和しても中和作用の影響は小さいので、レジスト膜 502 の露光部 502 a はアルカリ性現像液に容易に溶解する。このため、レジスト膜 502 の露光部 502 a と未露光部 502 b とのコントラストが大きく向上するので、レジストパターン 505 の形状は良好になる。

#### 【0087】

尚、第 5 の実施形態において、溶液 503 に添加される光により塩基を発生する化合物としては、O-アクリロイルアセトフェノンオキシム又は O-アクリロイルアセトナフトンオキシム等の O-アシルオキシム類を用いることができる。また、光により塩基を発生する化合物の添加量は、通常 0.01~0.02 wt % 程度であるが、添加量はこの程度よりも多くてもよいし少なくてもよい。

#### 【0088】

(第 6 の実施形態)

以下、本発明の第 6 の実施形態に係るパターン形成方法について、図 6 (a) ~ (d) を参照しながら説明する。

#### 【0089】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

#### 【0090】

ポリ(スチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール)-( $\alpha$ -トリフルオロメチルターシャリーブチルアクリレート)) (但し、スチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール： $\alpha$ -トリフルオロメチルターシャリーブチルアクリレート=40mol%：60mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g

トリフェニルスルフォニウムトリフラート (酸発生剤) ..... 0.08 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

次に、図 6 (a) に示すように、基板 601 の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.20  $\mu$ m の厚さを持つレジスト膜 602 を形成する。

#### 【0091】

次に、図 6 (b) に示すように、0.02 wt % の p-フェナシルスルホニルス

チレン（熱により塩基を発生する化合物）を含むパーフルオロポリエーテルよりなる溶液 603 をレジスト膜 602 の上に供給した状態で、NA が 0.60 である  $F_2$  レーザよりなる露光光 604 を図示しないマスクを介してレジスト膜 602 に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜 602 の露光部 602a においては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜 602 の未露光部 602b においては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

#### 【0092】

次に、図 6(c) に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜 602 に対して、ホットプレートにより 100℃ の温度下で 60 秒間加熱した後、2.38 wt % のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図 6(d) に示すように、レジスト膜 602 の未露光部 602b よりなり 0.06  $\mu m$  のライン幅を有し且つ良好な形状を持つレジストパターン 605 が得られる。

#### 【0093】

第 6 の実施形態によると、露光光 604 のうちレジスト膜 602 の未露光部 602b に入射する漏れ光によって未露光部 602b においても酸発生剤から若干の酸が発生するが、レジスト膜 602 の上に熱により塩基を発生する化合物を含む溶液 603 を供給した状態でパターン露光を行なうため、未露光部 602b で発生した酸は溶液 603 に含まれる塩基を発生する化合物から光のエネルギーによる熱で発生した塩基によって中和されるので、未露光部 602b はアルカリ性現像液に難溶性のままである。一方、レジスト膜 602 の露光部 602a において酸発生剤から発生する酸の量は多いため、溶液 603 に含まれる塩基を発生する化合物から光のエネルギーによる熱で発生した塩基が露光部 602a で発生した酸を中和しても中和作用の影響は小さいので、レジスト膜 602 の露光部 602a はアルカリ性現像液に容易に溶解する。このため、レジスト膜 602 の露光部 602a と未露光部 602b とのコントラストが大きく向上するので、レジストパターン 605 の形状は良好になる。

## 【0094】

尚、第6の実施形態においては、溶液603に添加される熱により塩基を発生する化合物としては、p-フェナシルスルホニルスチレンに限られず、その他のアシルスルホニル類を用いることができる。また、熱により塩基を発生する化合物の添加量は、通常0.01～0.02wt%程度であるが、添加量はこの程度よりも多くてもよいし少なくともよい。

## 【0095】

## 【発明の効果】

本発明に係る第1～第4のパターン形成方法によると、レジスト膜の未露光部で発生した酸は溶液に含まれる塩基又は溶液中に発生した塩基によって中和されてしまい、未露光部の現像液に対する溶解性は不変になるため、レジスト膜の露光部と未露光部とのコントラストが大きく向上するので、レジストパターンの形状は良好になる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

(a)～(d)は本発明の第1の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

## 【図2】

(a)～(d)は本発明の第2の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

## 【図3】

(a)～(d)は本発明の第3の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

## 【図4】

(a)～(d)は本発明の第4の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

## 【図5】

(a)～(d)は本発明の第5の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

**【図 6】**

(a) ～ (d) は本発明の第 6 の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

**【図 7】**

(a) ～ (d) は第 1 の従来例に係るパターン方法の各工程を示す断面図である。

**【図 8】**

(a) ～ (d) は第 2 の従来例に係るパターン方法の各工程を示す断面図である。

**【符号の説明】**

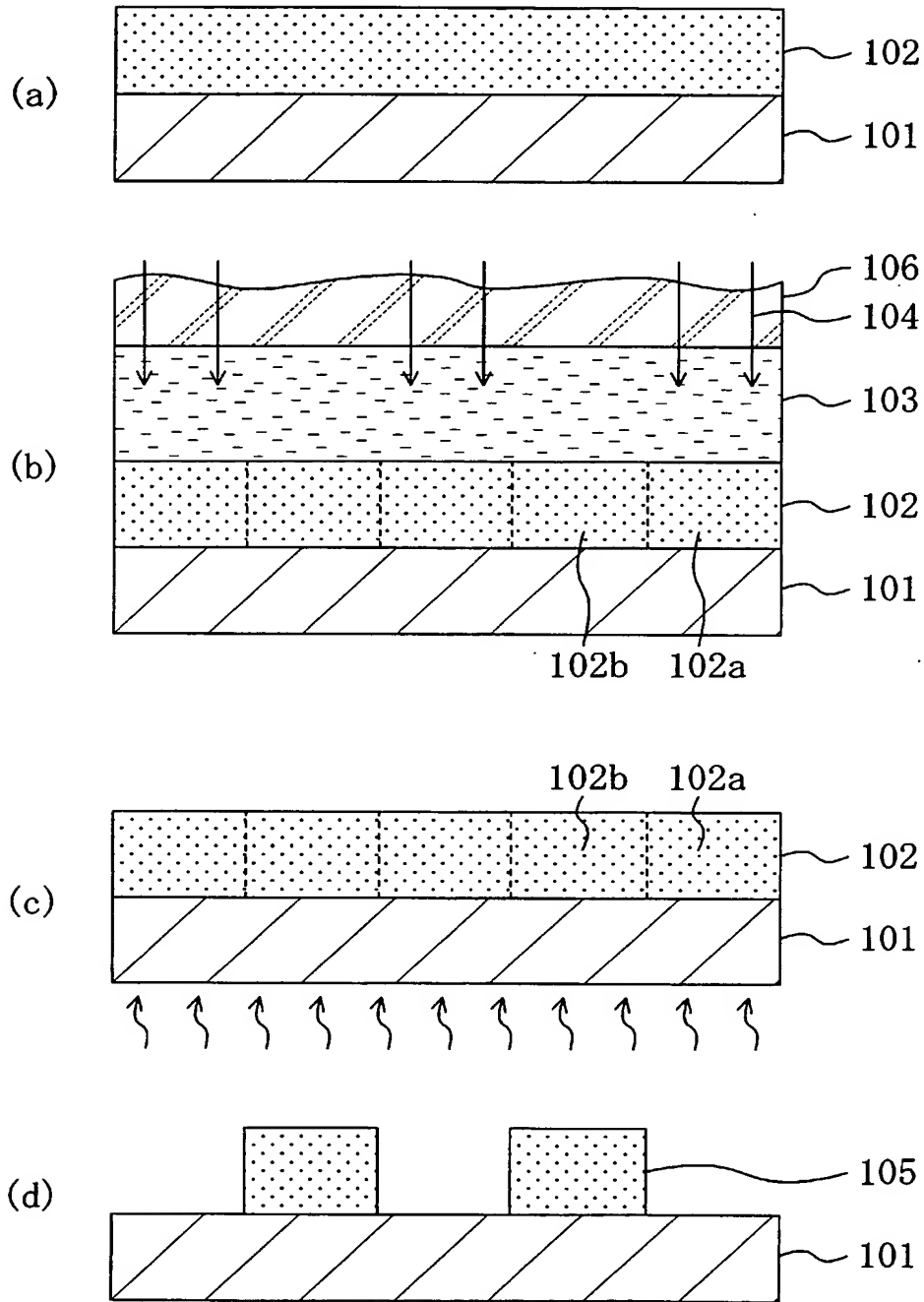
- 1 0 1 基板
- 1 0 2 レジスト膜
- 1 0 2 a 露光部
- 1 0 2 b 未露光部
- 1 0 3 溶液
- 1 0 4 露光光
- 1 0 5 レジストパターン
- 2 0 1 基板
- 2 0 2 レジスト膜
- 2 0 2 a 露光部
- 2 0 2 b 未露光部
- 2 0 3 溶液
- 2 0 4 露光光
- 2 0 5 レジストパターン
- 3 0 1 基板
- 3 0 2 レジスト膜
- 3 0 2 a 露光部
- 3 0 2 b 未露光部
- 3 0 3 溶液
- 3 0 4 露光光
- 3 0 5 レジストパターン

4 0 1 基板  
4 0 2 レジスト膜  
4 0 2 a 露光部  
4 0 2 b 未露光部  
4 0 3 溶液  
4 0 4 露光光  
4 0 5 レジストパターン  
5 0 1 基板  
5 0 2 レジスト膜  
5 0 2 a 露光部  
5 0 2 b 未露光部  
5 0 3 溶液  
5 0 4 露光光  
5 0 5 レジストパターン  
6 0 1 基板  
6 0 2 レジスト膜  
6 0 2 a 露光部  
6 0 2 b 未露光部  
6 0 3 溶液  
6 0 4 露光光  
6 0 5 レジストパターン

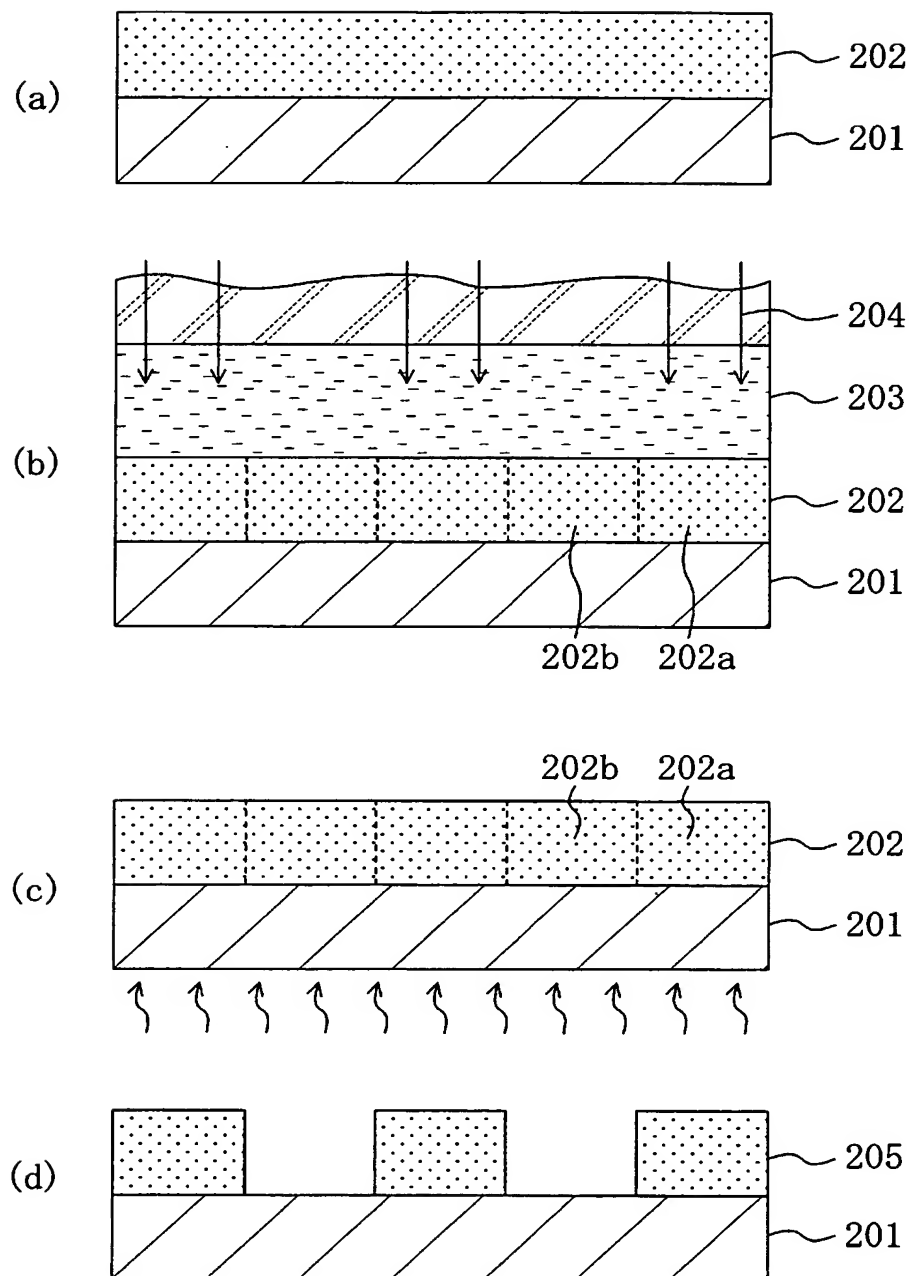


【書類名】 図面

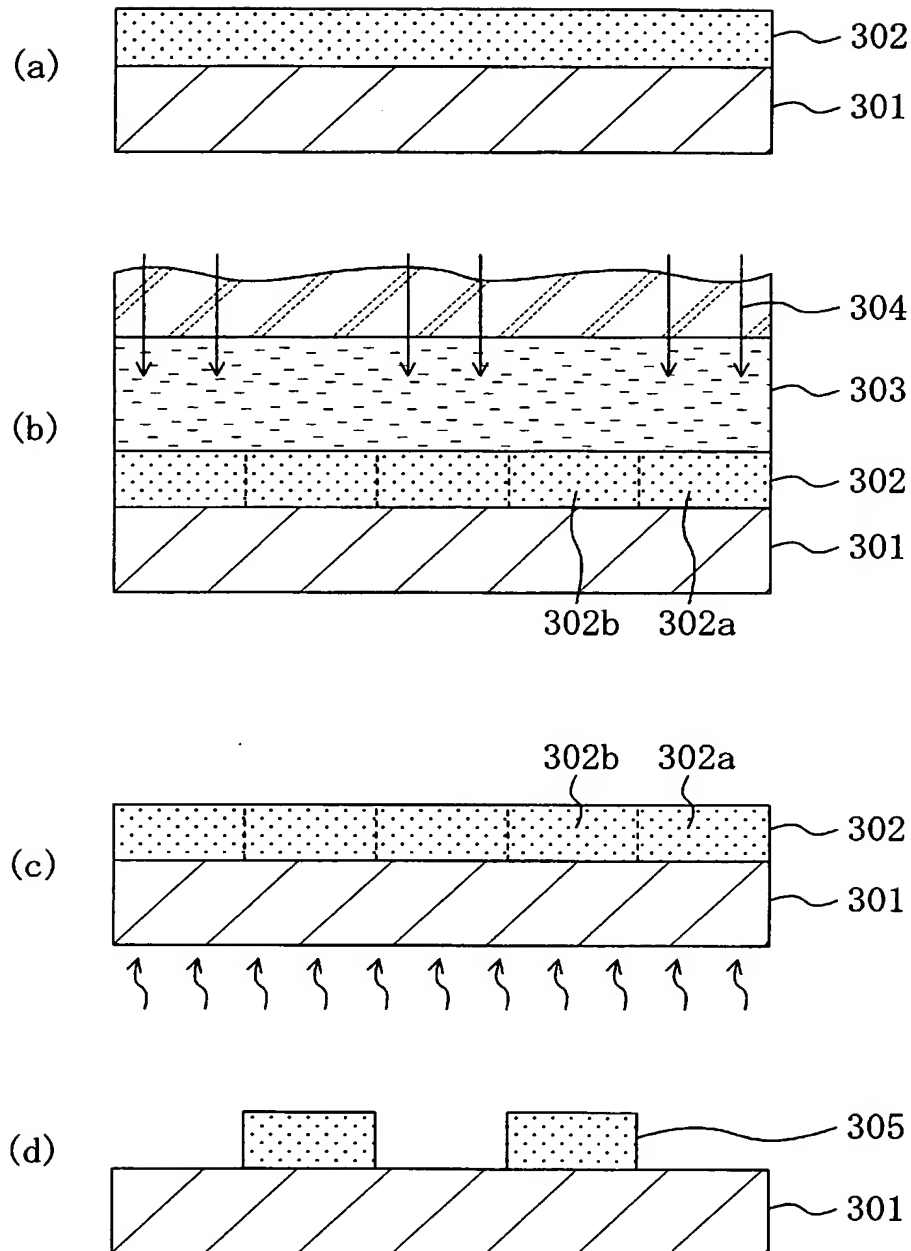
【図 1】



【図 2】

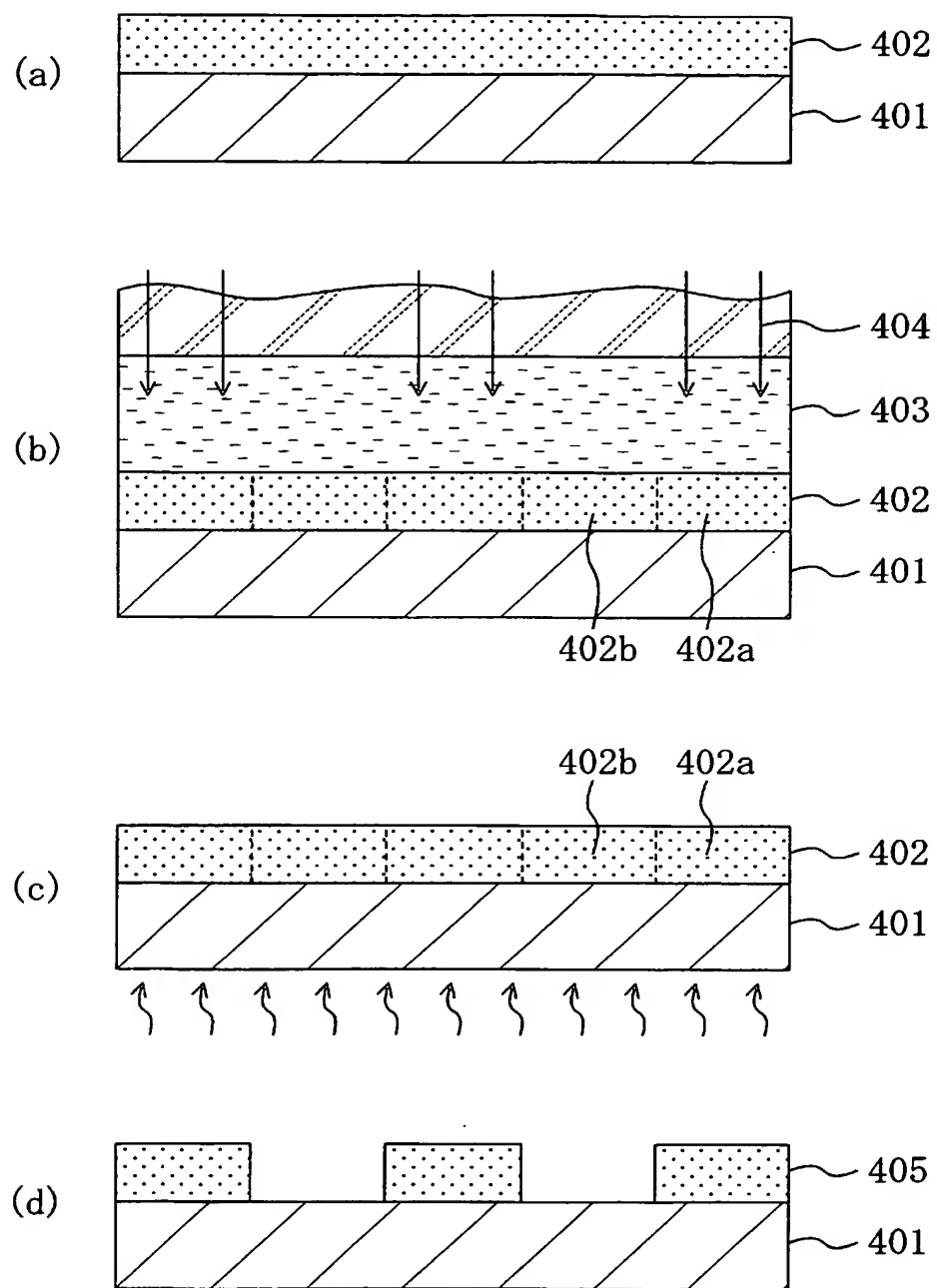


【図 3】

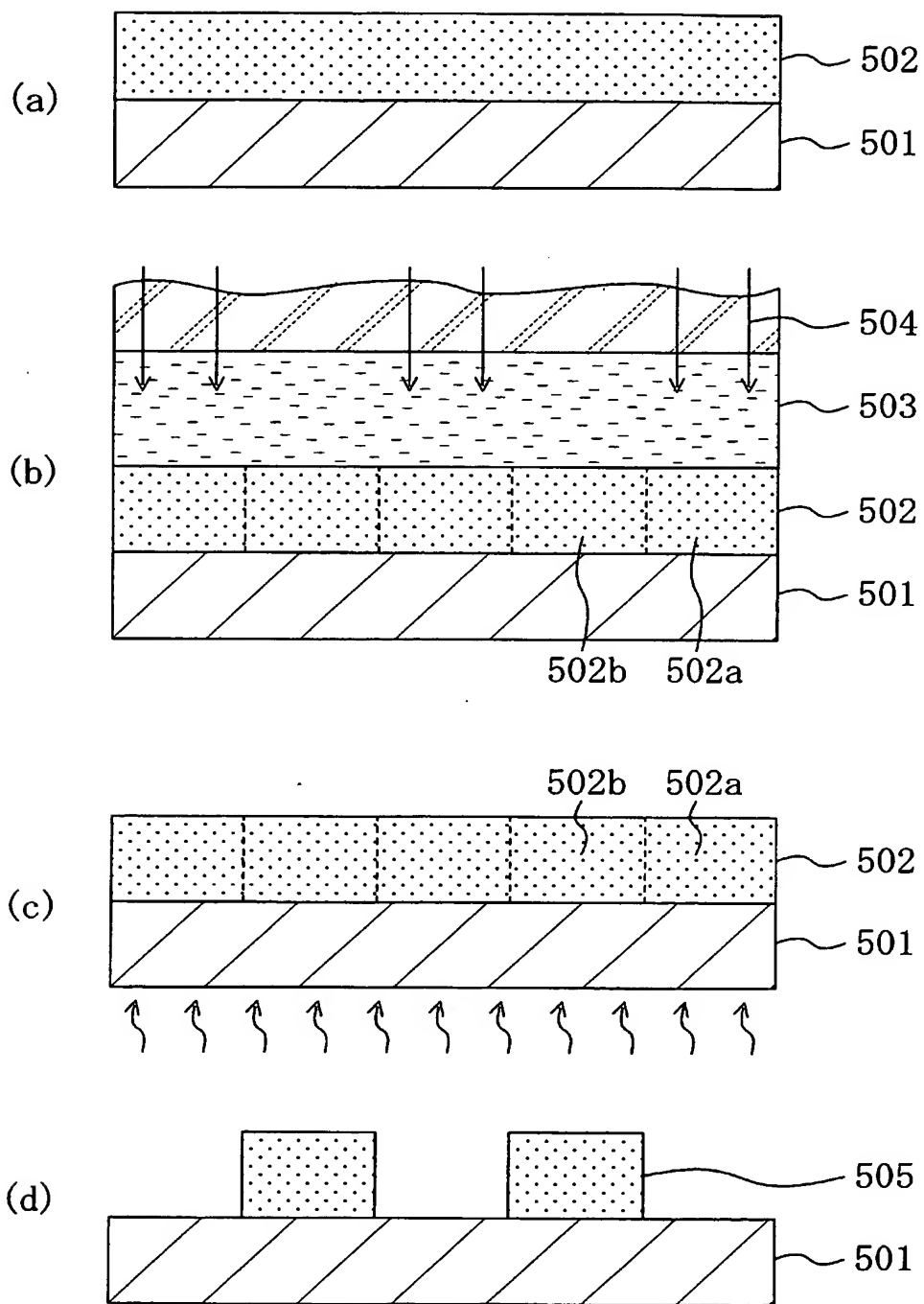




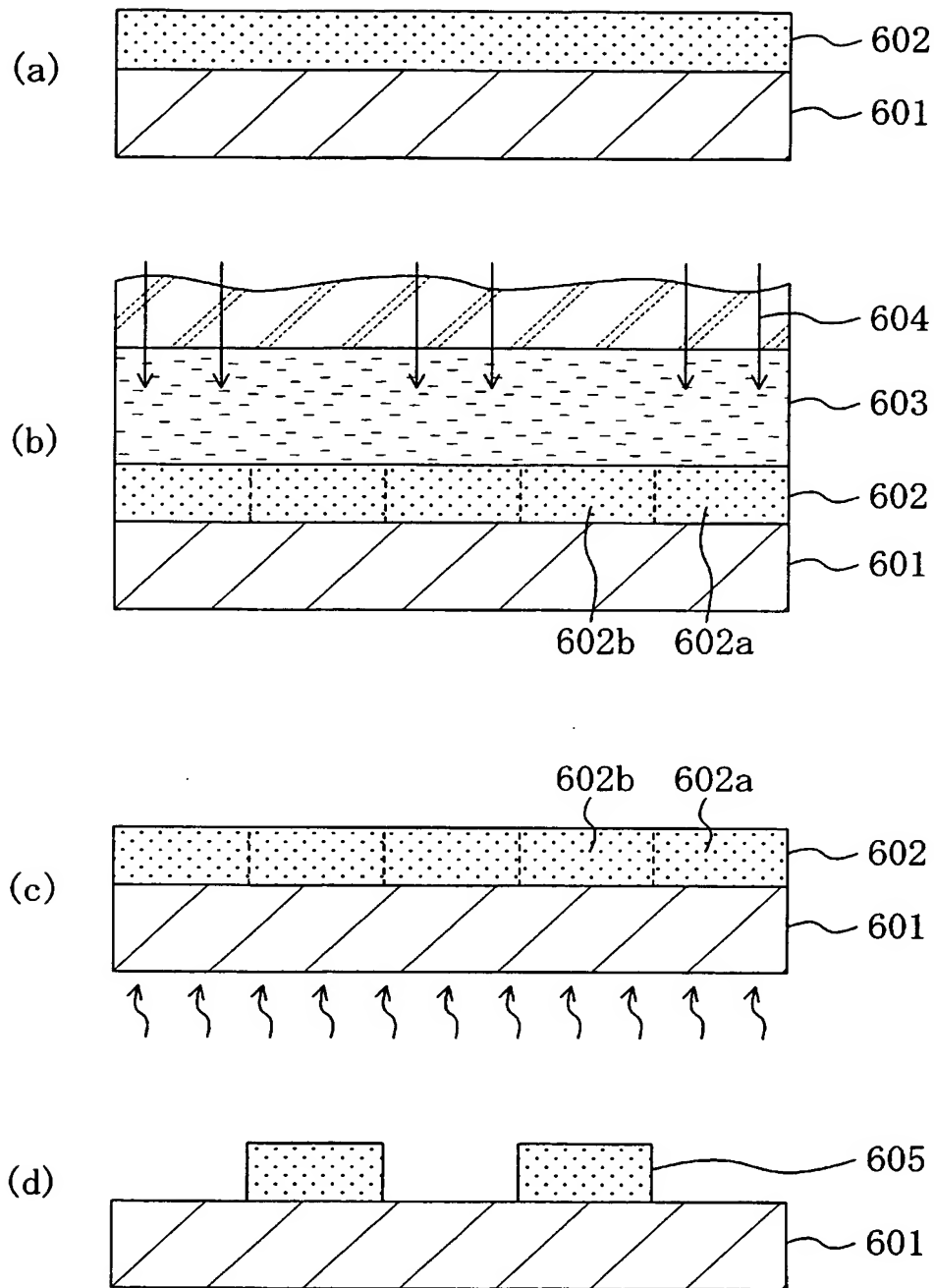
【図 4】



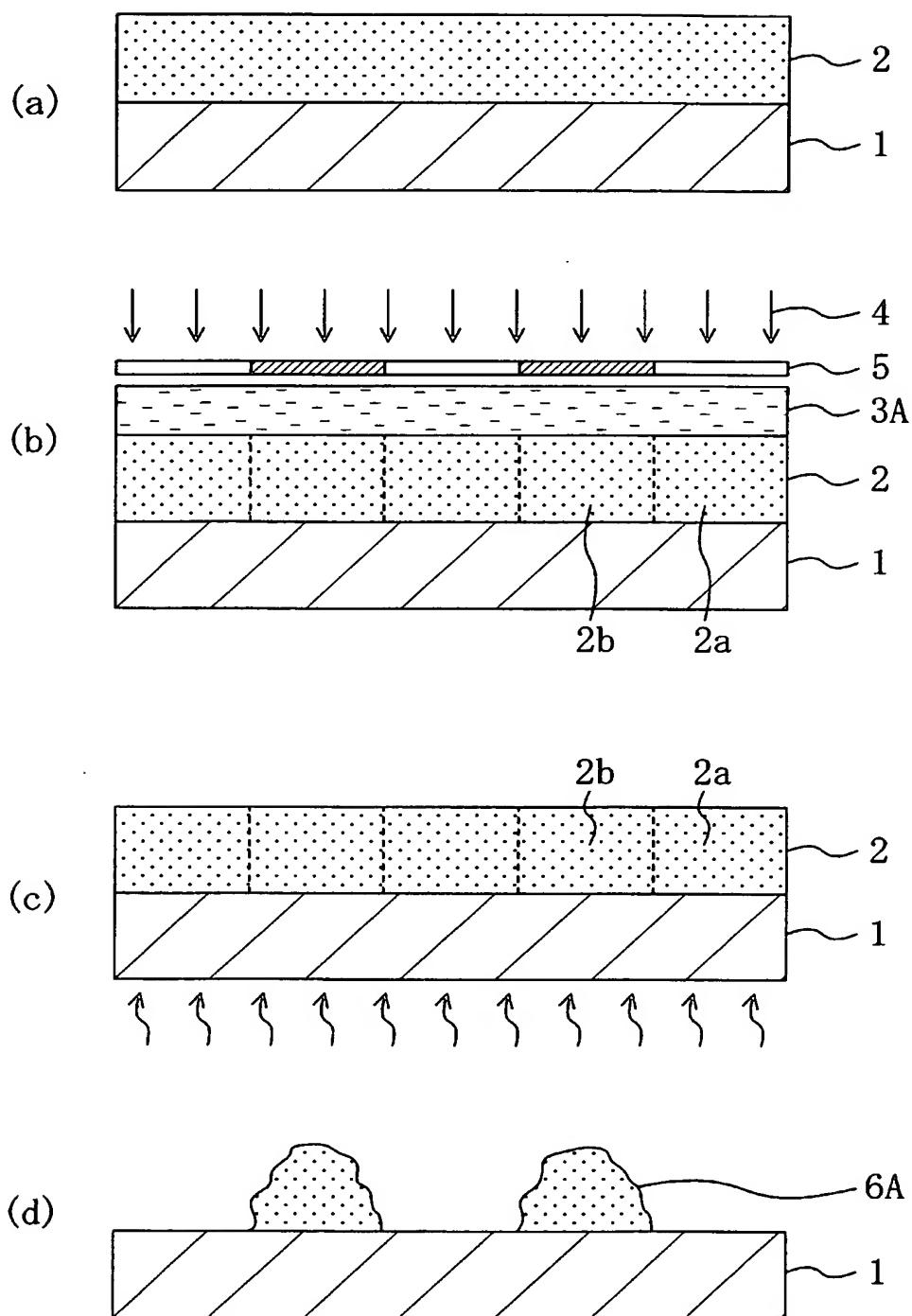
【図 5】



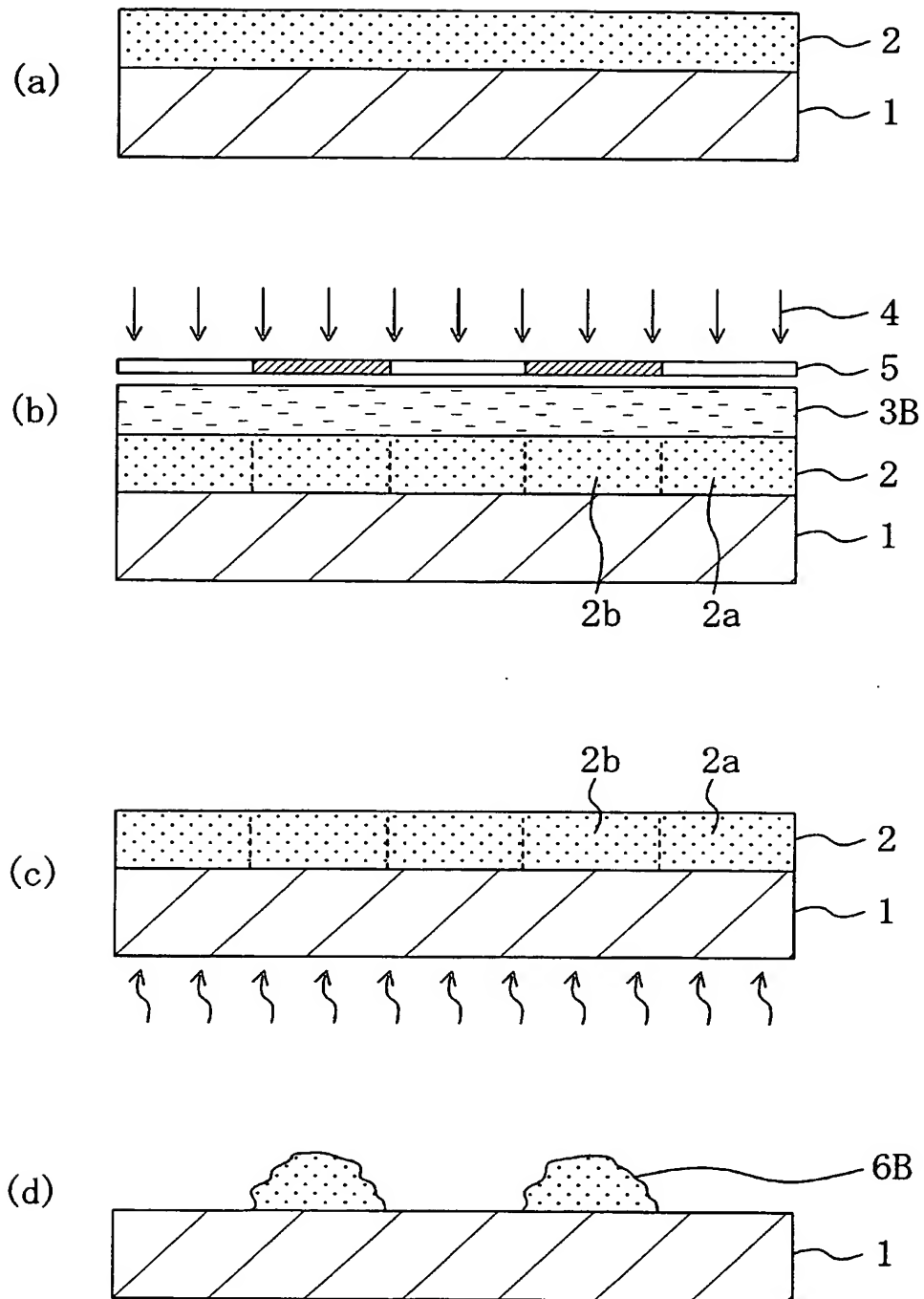
【図 6】



【図 7】



【図 8】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 浸漬リソグラフィにより得られるレジストパターンの形状を良好にする。

【解決手段】 化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜 101 を形成した後、塩基性化合物を含む溶液 103 をレジスト膜 102 の上に供給した状態で、露光光 104 をレジスト膜 102 に選択的に照射してパターン露光を行なう。パターン露光が行なわれたレジスト膜 102 に対して、ポストバークを行なった後、アルカリ性現像液により現像を行なうと、レジスト膜 102 の未露光部 102b よりなり良好な形状を持つレジストパターン 106 が得られる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 1 7 7 8 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日  
新規登録

住 所  
氏 名

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地  
松下電器産業株式会社